

アルコール中でのテトラアルキルアンモニウムジクロロブロメート(1-)とアミド類との反応

Reactions of Tetraalkylammonium Dichlorobromate(1-) and Amides in Alcohol Solutions

木村 憲 喜 山口 将 司 玉 石 真 己
Noriyoshi KIMURA Masashi YAMAGUCHI Maki TAMAISHI

布 藤 博 信 田 上 貴 之 嶋 奈緒美
Hironobu FUTO Takayuki TAGAMI Naomi SHIMA

名古屋 良 太 圓 尾 一 太 上 田 裕 子
Ryota NAGOSO Kazutaka MARUO Hiroko UEDA

中 村 文 子 根 来 武 司
Fumiko NAKAMURA Takeshi NEGORO

(和歌山大学教育学部化学教室)

2013年9月24日受理

Abstract

The reactions of amides with tetraalkylammonium dichlorobromate(1-) in the presence of DBU (1, 8-diazabicyclo [5.4.0] undec-7-ene) and a large excess of alcohols gave the corresponding carbamates. In almost cases, the reaction gave *N*-substituted acylureas as the by-products.

1. 緒言

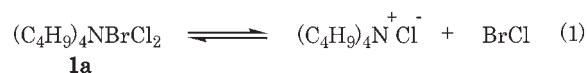
アミド類をアルカリ性条件下で、臭素あるいは塩素と処理するとホフマン(Hofmann)転位が起こり、アミン類及びアミン誘導体が得られることが良く知られている。¹⁾同様に、テトラブチルアンモニウムトリブロマイドをDBU(1, 8-diazabicyclo [5.4.0] undec-7-ene)存在下アミド類と反応させると *N*-置換アシル尿素が生成し、大過剰のアルコール中で反応を行うと *N*-置換カルバメートが生成することが報告されている。²⁾ 著者等は先にテトラアルキルアンモニウムジクロロブロメート(1-)と種々の有機化合物との研究を行い、この試薬は安定で取り扱いが安易であり、臭素および塩素とほぼ同様な反応を行うことを報告した。³⁾ また、テトラアルキルアンモニウムジクロロブロメート(1-)とアミド類との反応に関する研究の一環として、DBU存在下テトラアルキルアンモニウムジクロロブロメート(1-)とアミド類との反応を行うと *N*-置換アシル尿素が得られることを報告した。⁴⁾ そこで本報ではテトラアルキルアンモニウムジクロロブロメート(1-)とアミド類との反応を種々のアルコール中で行った結果を報告する。

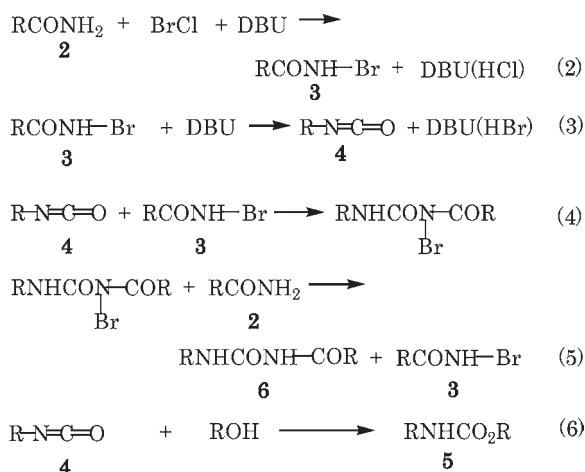
2. 結果および考察

緒言で述べたように、我々はテトラアルキルアンモニウムジクロロブロメート(1-)はDBU(1, 8-diazabicyclo [5.4.0] undec-7-ene)存在下ジクロロメタン中でアミド類と反応して *N*-置換アシル尿素を与えることを報告した。⁴⁾ そしてこの反応は、次式(式1~式6)に示すように、ジクロロメタン中でテトラブチルアンモニウムジクロロブロメート(1-) (**1a**)はテトラブチルアンモニウムクロライドと塩化臭素に解離し、解離した塩化臭素がアミド水素を攻撃し、*N*-bromoamide(**3**)を生成し(式2)、続いて **3** が塩基

DBUの攻撃を受けイソシアネート(**4**)が生成する(式3)。このようにして生成したイソシアネート(**4**)が式(4)~(5)に示すような反応で進行すると *N*-置換アシル尿素(**6**)が生成する。

ところで、この反応系の中にアルコール類を入れると、式(3)のように生成したイソシアネート(**4**)が式(6)に示すようにアルコール(ROH)と反応し *N*-置換カルバメート(**5**)が生成するものと考えられる。





一般的に実験は図1に示すように、テトラブチルアンモニウムジクロロプロメート(1-) (**1a**) 5.5mmol、アミド(**2a**) 5 mmol及びアルコール40cm³(アミドに対して大過剰で20当量以上)をジクロロメタンに溶解し、攪拌しながら室温でDBU11mmolを加えることで行われた。

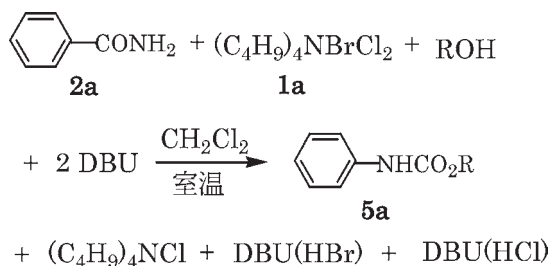


図1. アルコール中での(C₄H₉)₄NBrCl₂(**1a**)と bezamide (**2a**)との反応

テトラブチルアンモニウムジクロロプロメート(1-) (**1a**)とベンズアミド及び核置換ベンズアミドの結果は表1及び2に掲げた。使用されたアルコール類はメタノール、エタノール、1-プロパノール、2-プロパノール、1-ブタノールおよび1-ペンタノールである。表から明らかなように *N*-置換カルバメート(**5**)の収率はあまり良くない。この原因は、この反応においては、アルコールの種類及びベンゼン環の置換基に関わらず *N*-置換アシル尿素(**6**)が生成することである。このことから、アルコール中の反応においては、生成したイソシアネート(**4**)に対してアルコールの攻撃(式6)と *N*-bromoamide(**3**)の攻撃(式4)が競争的に起こるものと思われる。さらにテトラブチルアンモニウムジクロロプロメート(1-) (**1a**)によってアルコールが酸化されることも一つの要因と考えられる。

一般的に、メタノールやエタノールのようなアルコールを使用した場合は収率が高く、1-ペンタノールのような炭素鎖が長いアルコールの場合が低くなる傾向がある(1-ペンタノール中の反応においても、4-クロロ

ベンズアミド(**2e**)の場合は収率が高い(表1、Entry 23))。ベンゼン環の置換基の収率に対する影響に関しては規則性がないが、ニトロ置換ベンズアミドとテトラブチルアンモニウムジクロロプロメート(1-) (**1a**)のアルコール中での反応における *N*-置換カルバメート(**5**)の収率が低い(表2、Entry 37~41)。

アルコール中でのベンジルトリメチルアンモニウムジクロロプロメート(1-) (**1b**)とベンズアミドの反応の収率は実験の項(実験4~実験9)に示しているように(括弧内は *N*-置換カルバメート(**5**)の収率)、メタノール(77%)、エタノール(56%)、1-プロパノール(44%)、2-プロパノール(57%)、1-ブタノール(49%)、1-ペンタノール(46%)である。このようにテトラブチルアンモニウムジクロロプロメート(1-) (**1a**)とベンジルトリメチルアンモニウムジクロロプロメート(1-) (**1b**)のアルコール中での反応性にあまり差がない。

結果として、アルコール中におけるテトラアルキルアンモニウムジクロロプロメート(1-) (**1**)とベンズアミド類(**2**)の反応による *N*-置換カルバメート(**5**)の合成に関しては、炭素鎖の短いアルコール類では価値があると結論付けられる。

3. 実験

スペクトルは次の装置より得られた。日本電子JNM-EX 90 型核磁気共鳴装置、日本電子JNM-LA 400 FTNMR装置、日本電子JMS-AX505HA型質量分析装置。融点は柳本製作所製微量融点測定装置で測定された。

テトラブチルアンモニウムジクロロプロメート(1-) (**1a**)及びベンジルトリメチルアンモニウムジクロロプロメート(1-) (**1b**)は既報の方法で合成した。^{3a)}

1. ベンズアミド(**2a**)とテトラブチルアンモニウムジクロロプロメート(1-) (**1a**)のメタノール中での反応。

ベンズアミド(**2a**) 0.604g (4.99mmol) および **1a** 2.164g (5.50mmol) のメタノール(40cm³) およびジクロロメタン(15cm³) 溶液に室温で攪拌しながら、DBU 1.671g (10.97mmol) のジクロロメタン(5 cm³) 溶液を徐々に加えると発熱的に反応した。攪拌を24時間続けたのち、溶媒のジクロロメタンおよびメタノールを除去して得られた残留物をジエチルエーテルで抽出し、さらにジエチルエーテル層を水で洗浄し、硫酸マグネシウムで乾燥した。続いて、ジエチルエーテル溶液を濃縮して得られた結晶をヘキサンで再結晶すると、収量 0.558g (収率74%) の Methyl phenylcarbamate (**5a**) が得られた(融点36~38°C)。¹H NMR (CDCl₃) δ = 3.76 (3H, s), 6.72 (1H, br. s), 7.04~7.43 (5H, m)。¹³C NMR (CDCl₃) δ = 52.3, 118.9, 123.5, 129.0, 138.0, 154.3。MS (30 eV) *m/z* (相対比) 151 (M⁺; 100), 119 (51)。副生成物として少量の *N*-benzoyl-

N'-phenylurea (**6a**) (0.040g; 融点210~212℃)が得られた。

2. ベンズアミド(2a)と1aのエタノール中での反応。

実験1と同じ手順で、**2a** 0.610g(5.04mmol)、**1a** 2.164g(5.55mmol)、エタノール(40cm³)、ジクロロメタン(15cm³)およびDBU 1.671g(10.97mmol)のジクロロメタン(5cm³)溶液を使用して行われた。収量0.460g(収率55%)。白色結晶Ethyl phenylcarbamate(**5a2**) (融点37~43℃)。¹HNMR(CDCl₃) δ=1.30(3H, t, J=7.03Hz), 4.22(2H, q, J=7.03Hz), 6.74(1H, br. s), 7.10~7.44(5H, m)。¹³CNMR(CDCl₃) δ=14.6, 61.2, 118.8, 123.4, 129.0, 138.1, 153.7。MS(30 eV) *m/z* (相対比) 165(M⁺; 79), 43(100)。副生成物として少量の*N*-benzoyl-*N*'-phenylurea (**6a**) (0.061g; 融点213~216℃)が得られた。

3. ベンズアミド(2a)と1aの1-プロパノール中での反応。

実験1と同じ手順で、**2a** 0.610g(5.04mmol)、**1a** 2.160g(5.23mmol)、1-プロパノール(40cm³)、ジクロロメタン(15cm³)およびDBU 1.680g(11.07mmol)のジクロロメタン(5cm³)溶液を使用して行われた。収量0.463g(収率51%)。白色結晶Propyl phenylcarbamate (**5a3**) (融点57~59℃)。¹HNMR(CDCl₃) δ=0.97(3H, t, J=7.03Hz), 1.48~1.79(2H, m), 4.12(2H, t, J=6.82Hz), 6.74(1H, br. s), 7.10~7.45(5H, m)。¹³CNMR(CDCl₃) δ=10.3, 22.3, 66.9, 118.8, 123.3, 129.0, 138.1, 153.8。MS(30 eV) *m/z* (相対比) 179(M⁺; 57), 93(100)。副生成物として少量の*N*-benzoyl-*N*'-phenylurea (**6a**) (0.012g; 融点208~212℃)が得られた。

4. ベンズアミド(2a)とベンジルトリメチルアンモニウムジクロロプロメート(1-)(1b)のメタノール中での反応。

2a 0.602g(4.97mmol)および**1b** 1.565g(5.19mmol)のメタノール(40cm³)およびジクロロメタン(15cm³)溶液に室温で攪拌しながら、DBU 1.705g(11.20mmol)のジクロロメタン(5cm³)溶液を徐々に加えると発熱的に反応し、溶液の色が黄色から無色になった。攪拌を24時間続けたのち、溶媒のジクロロメタン及びメタノールを除去して得られた残留物をジエチルエーテルで抽出し、さらにジエチルエーテル層を水で洗浄し、硫酸マグネシウムで乾燥した。ジエチルエーテル層を濃縮して得られた結晶を、ヘキサンで再結晶すると収量0.580g(収率77%)の白色結晶Methyl phenylcarbamate(**5a1**)が得られた(融点36~40℃)。

5. ベンズアミド(2a)と1bのエタノール中での反応。

実験4と同じ手順で、**2a** 0.603g(4.98mmol)、**1b** 1.577g(5.24mmol)、エタノール(40cm³)、ジクロロメタン(15cm³)およびDBU 1.715g(11.26mmol)のジクロロメタン(5cm³)溶液を使用して行われた。収量0.460

g(収率56%)。白色結晶Ethyl phenylcarbamate(**5a2**) (融点32~33℃)。

6. ベンズアミド(2a)と1bの1-プロパノール中での反応。

実験4と同じ手順で、**2a** 0.605g(4.99mmol)、**1b** 1.564g(5.19mmol)、1-プロパノール(40cm³)、ジクロロメタン(15cm³)およびDBU 1.716g(11.27mmol)のジクロロメタン(5cm³)溶液を使用して行われた。収量0.397g(収率44%)。白色結晶Propyl phenylcarbamate (**5a3**) (融点33~35℃)。

7. ベンズアミド(2a)と1bの2-プロパノール中での反応。

実験4と同じ手順で、**2a** 0.603g(4.97mmol)、**1b** 1.564g(5.19mmol)、2-プロパノール(40cm³)、ジクロロメタン(15cm³)およびDBU 1.704g(11.19mmol)のジクロロメタン(5cm³)溶液を使用して行われた。収量0.509g(収率57%)。白色結晶(2-Propyl)phenylcarbamate(**5a4**) (融点57~59℃)。¹HNMR(CDCl₃) δ=1.27(6H, d, J=6.40Hz), 5.01(1H, sep, J=6.30Hz), 6.90(1H, br. s), 7.02(1H, t, J=7.30Hz), 7.27(2H, t, J=7.60Hz), 7.40(2H, d, J=7.60Hz)。¹³CNMR(CDCl₃) δ=22.1, 68.6, 118.6, 123.2, 128.9, 138.2, 153.4。MS(30 eV) *m/z* (相対比) 179(M⁺; 43), 93(100)。副生成物として少量の*N*-benzoyl-*N*'-phenylurea (**6a**)が得られた(0.108g; 融点202~210℃)。

8. ベンズアミド(2a)と1bの1-ブタノール中での反応。

実験4と同じ手順で、**2a** 0.604g(4.99mmol)、**1b** 1.565g(5.20mmol)、1-ブタノール(40cm³)、ジクロロメタン(15cm³)およびDBU 1.715g(11.27mmol)のジクロロメタン(5cm³)溶液を使用して行われた。収量0.472g(収率49%)。白色結晶Butyl phenylcarbamate(**5a5**) (融点42~46℃)。¹HNMR(CDCl₃) δ=0.94(3H, t, J=7.30Hz), 1.40(2H, sext, J=7.30Hz), 1.64(2H, quin, J=6.50Hz), 4.16(2H, t, J=6.50Hz), 7.02(1H, t, J=7.30Hz), 7.20(1H, br. s), 7.24(2H, q, J=7.60Hz), 7.42(2H, d, J=7.60Hz)。¹³CNMR(CDCl₃) δ=13.7, 19.1, 31.0, 64.9, 118.7, 123.3, 129.0, 138.1, 153.8。MS(30 eV) *m/z* (相対比) 193(M⁺; 70), 93(100)。副生成物として少量の*N*-benzoyl-*N*'-phenylurea (**6a**)が得られた(0.135g; 融点202~210℃)。

9. ベンズアミド(2a)と1bの1-ペンタノール中での反応。

実験4と同じ手順で、**2a** 0.605g(4.99mmol)、**1b** 1.564g(5.19mmol)、1-ペンタノール(40cm³)、ジクロロメタン(15cm³)およびDBU 1.712g(11.24mmol)のジクロロメタン(5cm³)溶液を使用して行われた。収量0.472g(収率46%)。白色結晶Pentyl phenylcarbamate

(**5a6**) (融点28~30℃)。¹HNMR(CDCl₃) δ =0.88(3H, t, J=7.10Hz), 1.30~1.32(4H, m), 1.60~1.62(2H, m), 4.13(2H, t, J=6.60Hz), 7.00~7.42(6H, m)。¹³CNMR(CDCl₃) δ =14.0, 22.4, 28.0, 28.7, 65.3, 118.8, 123.2, 128.9, 138.3, 154.1。MS(30 eV) m/z (相対比) 207(M⁺; 70), 93(100)。副生成物として少量の *N*-benzoyl-*N'*-phenylurea (**6a**) が得られた(融点203~207℃)。

10. 4-メチルベンズアミド(**2b**)と1aのメタノール中での反応。

実験1と同じ手順で、**2b** 0.676g(5.00mmol)、**1a** 2.160g(5.49mmol)、メタノール(40cm³)、ジクロロメタン(15cm³)およびDBU 1.678g(11.02mmol)のジクロロメタン(5 cm³)溶液を使用して行われた。収量0.455g(収率55%)。白色結晶Methyl(4-methylphenyl) carbamate(**5b1**) (融点93~98℃)。¹HNMR(CDCl₃) δ =2.29(3H, s), 3.74(3H, s), 6.74(1H, br. s), 7.70(2H, d, J=8.60Hz), 7.26(2H, d, J=8.60Hz)。¹³CNMR(CDCl₃) δ =20.7, 52.2, 119.1, 129.5, 133.0, 135.4, 154.3。MS(30 eV) m/z 165(M⁺), 93(100)。副生成物として少量の *N*-(4-methylbenzoyl)-*N'*-(4-methylphenyl) urea (**6b**) が得られた(0.066g; 融点244~247℃)。

11. 4-メチルベンズアミド(**2b**)と1aのエタノール中での反応。

実験1と同じ手順で、**2b** 0.676g(5.00mmol)、**1a** 2.356g(5.99mmol)、エタノール(40cm³)、ジクロロメタン(15cm³)およびDBU 1.678g(11.02mmol)のジクロロメタン(5 cm³)溶液を使用して行われた。収量0.421g(収率47%)。白色結晶Ethyl(4-methylphenyl) carbamate(**5b2**) (融点49~51℃)。¹HNMR(CDCl₃) δ =1.28(3H, t, J=7.30Hz), 2.28(3H, s), 4.20(2H, q, J=7.30Hz), 6.70(1H, br. s), 7.70(2H, d, J=8.40Hz), 7.26(2H, d, J=8.40Hz)。¹³CNMR(CDCl₃) δ =14.6, 20.7, 61.1, 119.0, 129.5, 132.9, 135.5, 153.9。MS(30 eV) m/z 179(M⁺)。副生成物として少量の *N*-(4-methylbenzoyl)-*N'*-(4-methylphenyl) urea (**6b**) が得られた(0.141g; 融点246~248℃)。

12. 4-メチルベンズアミド(**2b**)と1aの1-プロパノール中での反応。

実験1と同じ手順で、**2b** 0.676g(5.00mmol)、**1a** 2.356g(5.99mmol)、1-プロパノール(40cm³)、ジクロロメタン(15cm³)およびDBU 1.830g(12.02mmol)のジクロロメタン(5 cm³)溶液を使用して行われた。収量0.453g(収率47%)。白色結晶Propyl(4-methylphenyl) carbamate(**5b3**) (融点41~45℃)。¹HNMR(CDCl₃) δ =0.96(3H, t, J=6.81Hz), 1.68(2H, q, J=6.81Hz), 2.29(3H, s), 4.11(2H, t, J=6.79Hz), 6.68(1H, br. s), 7.02~7.32(4H, m)。¹³CNMR(CDCl₃) δ =10.4, 20.7, 22.4, 66.8, 119.0, 129.

5, 132.8, 135.5, 154.0。MS(30 eV) m/z 193(M⁺)。副生成物として少量の *N*-(4-methylbenzoyl)-*N'*-(4-methylphenyl) urea (**6b**) が得られた(0.049g; 融点244~247℃)。

13. 4-メチルベンズアミド(**2b**)と1aの1-ブタノール中での反応。

実験1と同じ手順で、**2b** 0.674g(4.99mmol)、**1a** 1.960g(4.98mmol)、1-ブタノール(40cm³)、ジクロロメタン(15cm³)およびDBU 1.564g(10.16mmol)のジクロロメタン(5 cm³)溶液を使用して行われた。収量0.518g(収率50%)。油状物質Butyl(4-methylphenyl) carbamate(**5b4**)。MS(30 eV) m/z 207(M⁺; 100), 107(33)。副生成物として少量の *N*-(4-methylbenzoyl)-*N'*-(4-methylphenyl) urea (**6b**) が得られた(0.094g; 融点244~247℃)。

14. 3-メチルベンズアミド(**2c**)と1aのメタノール中での反応。

実験1と同じ手順で、**2c** 0.671g(4.96mmol)、**1a** 2.163(5.50mmol)、メタノール(40cm³)、ジクロロメタン(15cm³)およびDBU 1.672g(10.98mmol)のジクロロメタン(5 cm³)溶液を使用して行われた。収量0.421g(収率51%)。白色結晶Methyl(3-methylphenyl) carbamate(**5c1**) (融点62~65℃)。¹HNMR(CDCl₃) δ =2.29(3H, s), 3.74(3H, s), 6.85(1H, br. s), 6.90~7.30(4H, m)。¹³CNMR(CDCl₃) δ =21.5, 52.2, 116.0, 119.5, 124.3, 128.8, 137.9, 138.9, 154.3。MS(30 eV) m/z 165(M⁺)。副生成物として少量の *N*-(3-methylbenzoyl)-*N'*-(3-methylphenyl) urea (**6c**) が得られた。

15. 3-メチルベンズアミド(**2c**)と1aのエタノール中での反応。

実験1と同じ手順で、**2c** 0.675g(4.99mmol)、**1a** 2.164g(5.50mmol)、エタノール(40cm³)、ジクロロメタン(20cm³)およびDBU 1.673g(10.99mmol)のジクロロメタン(5 cm³)溶液を使用して行われた。収量0.570g(収率64%)。白色結晶Ethyl(3-methylphenyl) carbamate(**6c2**) (融点48~54℃)。¹HNMR(CDCl₃) δ =1.29(3H, t, J=7.03Hz), 2.31(3H, s), 4.21(2H, q, J=7.03Hz), 6.67(1H, br. s), 6.86~7.22(4H, m)。¹³CNMR(CDCl₃) δ =14.6, 21.5, 61.2, 115.9, 119.4, 124.2, 128.9, 138.0, 138.9, 153.8。MS(30 eV) m/z 179(M⁺)。副生成物として少量の *N*-(3-methylbenzoyl)-*N'*-(3-methylphenyl) urea (**6c**) が得られた。

16. 3-メチルベンズアミド(**2c**)と1aの1-プロパノール中での反応。

実験1と同じ手順で、**2c** 0.675g(4.99mmol)、**1a** 2.162g(5.50mmol)、1-プロパノール(40cm³)、ジクロロメタン(15cm³)およびDBU 1.673g(10.99mmol)のジクロロメタン(5 cm³)溶液を使用して行われた。収量

0.580g (収率60%)。白色結晶Propyl (3-methylphenyl) carbamate (**5c3**) (融点55~60℃)。¹HNMR (CDCl₃) δ =0.95 (3H, t, J=7.47Hz), 1.48~1.79 (2H, m), 2.30 (3H, s), 4.10 (2H, t, J=6.60Hz), 6.78~7.40 (5H, m)。¹³CNMR (CDCl₃) δ =10.3, 21.4, 22.3, 66.8, 116.0, 119.5, 124.1, 128.8, 138.1, 138.8, 154.0。MS (30 eV) m/z 193 (M⁺)。副生成物として少量の *N*-(3-methylbenzoyl)-*N'*-(3-methylphenyl) urea (**6c**) が得られた。

17. 3-メチルベンズアミド (2c) と 1a の 2-プロパノール中での反応。

実験 1 と同じ手順で、**2c** 0.675g (4.99mmol)、**1a** 2.163g (5.50mmol)、2-プロパノール (40cm³)、ジクロロメタン (15cm³) および DBU 1.673g (10.99mmol) のジクロロメタン (5 cm³) 溶液を使用して行われた。収量 0.498g (収率52%)。白色結晶 (2-Propyl) (3-methylphenyl) carbamate (**5c4**) (融点26~30℃)。¹HNMR (CDCl₃) δ =1.28 (6H, d, J=6.28Hz), 2.31 (3H, s), 5.00 (1H, sep, J=6.28Hz), 6.60 (1H, br. s), 6.85~7.28 (4H, m)。¹³CNMR (CDCl₃) δ =21.5, 22.1, 68.8, 115.8, 119.3, 124.0, 128.1, 138.1, 138.9, 153.3。MS (30 eV) m/z 193 (M⁺)。

18. 3-メチルベンズアミド (2c) と 1a の 1-ブタノール中での反応。

実験 1 と同じ手順で、**2c** 0.675g (4.99mmol)、**1a** 2.163g (5.50mmol)、1-ブタノール (40cm³)、ジクロロメタン (15cm³) および DBU 1.672g (10.98mmol) のジクロロメタン (5 cm³) 溶液を使用して行われた。収量 0.536g (収率52%)。白色結晶 Butyl (3-methylphenyl) carbamate (**5c4**) (融点40~42℃)。¹HNMR (CDCl₃) δ =0.93 (3H, t, J=7.25Hz), 1.34~1.64 (6H, m), 2.19 (3H, s), 4.13 (2H, t, J=6.10Hz), 6.52 (1H, br. s), 6.88~7.24 (4H, m)。¹³CNMR (CDCl₃) δ =13.7, 17.6, 19.1, 31.0, 65.1, 121.9, 124.2, 126.7, 128.4, 130.3, 136.1, 154.3。MS (30 eV) m/z 207 (M⁺)。

19. 2-メチルベンズアミド (2d) と 1a の メタノール中での反応。

実験 1 と同じ手順で、**2d** 0.679g (5.02mmol)、**1a** 2.166g (5.51mmol)、メタノール (40cm³)、ジクロロメタン (15cm³) および DBU 1.672g (10.98mmol) のジクロロメタン (5 cm³) 溶液を使用して行われた。収量 0.617g (収率75%)。白色結晶 Methyl (2-methylphenyl) carbamate (**5d1**) (融点55~58℃)。¹HNMR (CDCl₃) δ =2.20 (3H, s), 3.74 (3H, s), 6.42 (1H, br. s), 6.90~7.77 (4H, m)。¹³CNMR (CDCl₃) δ =17.6, 52.3, 121.6, 124.3, 126.8, 128.0, 130.4, 135.8, 154.4。MS (30 eV) m/z 165 (M⁺)。副生成物として 0.128g の *N*-(2-methylbenzoyl)-*N'*-(2-methylphenyl) urea (**6d**) が得られた。

20. 2-メチルベンズアミド (2d) と 1a の エタノール中での反応。

実験 1 と同じ手順で、**2d** 0.676g (5.00mmol)、**1a** 2.164g (5.50mmol)、エタノール (40cm³)、ジクロロメタン (15cm³) および DBU 1.673g (10.98mmol) のジクロロメタン (5 cm³) 溶液を使用して行われた。収量 0.412g (収率46%)。白色結晶 Ethyl (2-methylphenyl) carbamate (**5d2**) (融点37~39℃)。¹HNMR (CDCl₃) δ =1.30 (3H, t, J=7.25Hz), 2.23 (3H, s), 4.29 (2H, q, J=7.25Hz), 7.00 (1H, br. s), 7.05~7.81 (4H, m)。¹³CNMR (CDCl₃) δ =13.7, 17.6, 61.2, 121.4, 124.4, 126.8, 127.8, 130.4, 136.0, 154.0。MS (30 eV) m/z 179 (M⁺)。副生成物として少量の *N*-(2-methylbenzoyl)-*N'*-(2-methylphenyl) urea (**6d**) (0.065g) が得られた。

21. 2-メチルベンズアミド (2d) と 1a の 1-プロパノール中での反応。

実験 1 と同じ手順で、**2d** 0.676g (5.00mmol)、**1a** 2.164g (5.50mmol)、1-プロパノール (40cm³)、ジクロロメタン (15cm³) および DBU 1.673g (10.99mmol) のジクロロメタン (5 cm³) 溶液を使用して行われた。収量 0.526g (収率55%)。白色結晶 Propyl (2-methylphenyl) carbamate (**5d3**)。¹HNMR (CDCl₃) δ =0.95 (3H, t, J=7.04Hz), 1.68 (2H, sep, J=7.04Hz), 2.21 (3H, s), 4.10 (2H, t, J=6.60Hz), 6.47 (1H, br. s), 7.04~7.77 (4H, m)。¹³CNMR (CDCl₃) δ =10.3, 17.6, 22.3, 66.9, 121.6, 124.2, 126.7, 130.4, 133.0, 136.0, 154.2。MS (30 eV) m/z 193 (M⁺)。副生成物として少量の *N*-(2-methylbenzoyl)-*N'*-(2-methylphenyl) urea (**6d**) (0.007g) が得られた。

22. 2-メチルベンズアミド (2d) と 1a の 2-プロパノール中での反応。

実験 1 と同じ手順で、**2d** 0.676g (5.00mmol)、**1a** 2.165g (5.50mmol)、2-プロパノール (40cm³)、ジクロロメタン (15cm³) および DBU 1.673g (10.99mmol) のジクロロメタン (5 cm³) 溶液を使用して行われた。収量 0.564g (収率58%)。白色結晶 (2-Propyl) (2-methylphenyl) carbamate (**5d4**) (融点51~53℃)。¹HNMR (CDCl₃) δ =1.29 (6H, d, J=6.16Hz), 2.22 (3H, s), 5.01 (1H, sep, J=6.16Hz), 6.36 (1H, br. s), 6.90~7.82 (4H, m)。¹³CNMR (CDCl₃) δ =17.6, 22.0, 68.7, 121.2, 123.9, 126.8, 127.6, 130.3, 136.1, 153.6。MS (30 eV) m/z 193 (M⁺)。副生成物として少量の *N*-(2-methylbenzoyl)-*N'*-(2-methylphenyl) urea (**6d**) (0.190g) が得られた。

23. 2-メチルベンズアミド (2d) と 1a の 1-ブタノール中での反応。

実験 1 と同じ手順で、**2d** 0.679g (5.02mmol)、**1a** 2.163g (5.50mmol)、1-ブタノール (40cm³)、ジクロロメタン (15cm³) および DBU 1.685g (11.07mmol) のジク

ロクロメタン (5 cm³) 溶液を使用して行われた。収量0.528g(収率51%)。白色結晶 Butyl(2-methylphenyl) carbamate (**5d5**) (融点37~39℃)。¹HNMR(CDCl₃) δ =0.93(3H, t, J=7.25Hz), 1.27~1.65(4H, m), 2.21(3H, s), 4.14(2H, t, J=6.37Hz), 6.46(1H, br. s), 6.98~7.77(4H, m)。¹³CNMR(CDCl₃) δ =13.6, 17.5, 19.0, 30.9, 65.0, 121.4, 124.0, 126.6, 127.9, 130.2, 135.9, 154.0。MS(30 eV) m/z 207(M⁺)。

24. 2-メチルベンズアミド(2d)と1aの1-ペンタノール中での反応。

実験1と同じ手順で、**2d** 0.679g(5.02mmol)、**1a** 2.164g(5.50mmol)、1-ペンタノール(40cm³)、ジクロロメタン(15cm³)およびDBU 1.677g(11.02mmol)のジクロロメタン(5 cm³)溶液を使用して行われた。収量0.605g(収率55%)。白色結晶Pentyl(2-methylphenyl) carbamate (**5d6**) (融点26~28℃)。¹³CNMR(CDCl₃) δ =13.9, 17.6, 22.4, 28.0, 28.7, 65.5, 121.4, 124.1, 126.8, 127.8, 130.4, 136.0, 154.1。MS(30 eV) m/z 221(M⁺)。副生成物として少量の *N*-(2-methylbenzoyl)-*N'*-(2-methylphenyl) urea (**6d**) (0.028g; 融点190~191℃) が得られた。

25. 4-クロロベンズアミド(2e)と1aのメタノール中での反応。

実験1と同じ手順で、**2e** 0.774g(4.97mmol)、**1a** 2.169g(5.52mmol)、メタノール(40cm³)、ジクロロメタン(15cm³)およびDBU 1.678g(11.02 mmol)のジクロロメタン(5 cm³)溶液を使用して行われた。収量0.564g(収率57%)。白色結晶Methyl(4-chlorophenyl) carbamate (**5e1**) (融点95~102℃)。¹HNMR(CDCl₃) δ =3.76(3H, s), 6.89(1H, br. s), 7.24(2H, d, J=8.78Hz), 7.33(2H, d, J=8.54Hz)。¹³CNMR(CDCl₃) δ =52.5, 120.0, 128.6, 129.1, 136.5, 153.9。MS(30 eV) m/z (相対比) 187(M⁺+2; 45), 185(M⁺; 100)。副生成物として少量の *N*-(4-chlorobenzoyl)-*N'*-(4-chlorophenyl) urea (**6e**) (0.190g; 融点198~200)℃が得られた。

26. 4-クロロベンズアミド(2e)と1aのエタノール中での反応。

実験1と同じ手順で、**2e** 0.780g(5.01mmol)、**1a** 2.048g(5.21mmol)、エタノール(40cm³)、ジクロロメタン(15cm³)およびDBU 1.708(11.21 mmol)のジクロロメタン(5 cm³)溶液を使用して行われた。収量0.564g(収率56%)。白色結晶Ethyl(4-chlorophenyl) carbamate (**5e2**) (融点60.5~64.8℃)。¹HNMR(CDCl₃) δ =1.30(3H, t, J=7.20Hz), 4.22(2H, q, J=7.22Hz), 6.79(1H, br. s), 7.24(2H, d, J=8.78Hz), 7.33(2H, d, J=8.78Hz)。¹³CNMR(CDCl₃) δ =14.5, 61.4, 120.0, 128.4, 129.0, 136.7, 153.6。MS(30 eV) m/z (相対比) 201(M⁺+

2; 38), 199(M⁺; 100)。副生成物として少量の *N*-(4-chlorobenzoyl)-*N'*-(4-chlorophenyl) urea (**6e**) (0.068g; 融点198~200℃) が得られた。

27. 4-クロロベンズアミド(2e)と1aの1-プロパノール中での反応。

実験1と同じ手順で、**2e** 0.779g(5.01mmol)、**1a** 2.047g(5.20mmol)、1-プロパノール(40cm³)、ジクロロメタン(15cm³)およびDBU 1.706g(11.20 mmol)のジクロロメタン(5 cm³)溶液を使用して行われた。収量0.712g(収率67%)。白色結晶Propyl(4-chlorophenyl) carbamate (**5e3**) (融点43~45℃)。¹HNMR(CDCl₃) δ =0.97(3H, t, J=7.40Hz), 1.69(2H, sext, J=7.10Hz), 4.12(2H, t, J=6.70Hz), 6.68(1H, br. s), 7.26(2H, d, J=8.78Hz), 7.34(2H, d, J=8.50Hz)。¹³CNMR(CDCl₃) δ =10.3, 22.2, 67.0, 119.8, 128.3, 129.0, 136.6, 153.6。MS(30 eV) m/e (相対比) 215(M⁺+2; 40), 213(M⁺; 100)。

28. 4-クロロベンズアミド(2e)と1aの1-ブタノール中での反応。

実験1と同じ手順で、**2e** 0.778g(5.00mmol)、**1a** 2.045g(5.20mmol)、1-ブタノール(40cm³)、ジクロロメタン(15cm³)およびDBU 1.760g(11.20 mmol)のジクロロメタン(5 cm³)溶液を使用して行われた。収量0.722g(収率63%)。白色結晶Butyl(4-chlorophenyl) carbamate (**5e5**) (融点40~41℃)。¹HNMR(CDCl₃) δ =0.94(3H, t, J=7.44Hz), 1.40(2H, sext, J=7.46Hz), 1.64(2H, quin, J=7.08Hz), 4.15(2H, t, J=7.09Hz), 6.80(1H, br. s), 7.24(2H, d, J=9.02Hz), 7.33(2H, d, J=8.54Hz)。¹³CNMR(CDCl₃) δ =13.7, 19.1, 30.9, 65.3, 119.9, 128.7, 129.0, 136.7, 153.7。MS(30 eV) m/e (相対比) 229(M⁺+2; 48), 227(M⁺; 90), 127(100)。

29. 4-クロロベンズアミド(2e)と1aの1-ペンタノール中での反応。

実験1と同じ手順で、**2d** 0.779g(5.00mmol)、**1a** 2.043g(5.19mmol)、1-ペンタノール(40cm³)、ジクロロメタン(15cm³)およびDBU 1.707g(11.20 mmol)のジクロロメタン(5 cm³)溶液を使用して行われた。収量0.752g(収率62%)。白色結晶Pentyl(4-chlorophenyl) carbamate (**5e6**) (融点45~46℃)。¹³CNMR(CDCl₃) δ =13.9, 22.6, 28.6, 29.6, 65.5, 119.9, 128.7, 128.9, 136.8, 153.8。MS(30 eV) m/e (相対比) 243(M⁺+2; 68), 241(M⁺; 100)。

30. 2-クロロベンズアミド(2f)と1aのメタノール中での反応。

実験1と同じ手順で、**2f** 0.774g(4.97mmol)、**1a** 2.163g(5.50mmol)、メタノール(40cm³)、ジクロロメタン(15cm³)およびDBU 1.676g(11.01 mmol)のジクロロメタン(5 cm³)溶液を使用して行われた。収量0.760g(収率82%)。Methyl(2-chlorophenyl) carbamate(5

f1). ^1H NMR (CDCl_3) δ =3.87 (3H, s), 6.97~8.30 (5H, m). ^{13}C NMR (CDCl_3) δ =52.5, 120.0, 122.1, 123.8, 127.7, 129.0, 134.7, 153.7. MS (30 eV) m/e (相対比) 185 ($\text{M}^+ + 2$; 45), 183 (M^+ ; 18), 150 (100).

31. 2-クロロベンズアミド (2f) と 1a のエタノール中での反応。

実験 1 と同じ手順で、**2f** 0.775 g (4.97 mmol)、**1a** 2.048 g (5.20 mmol)、エタノール (40 cm³)、ジクロロメタン (15 cm³) および DBU 1.705 g (11.19 mmol) のジクロロメタン (5 cm³) 溶液を使用して行われた。収量 0.624 g (収率 63%)。Ethyl (2-chlorophenyl) carbamate (**5f2**). ^1H NMR (CDCl_3) δ =1.32 (3H, t, J =7.25 Hz), 4.24 (2H, q, J =7.25 Hz), 6.88~8.22 (5H, m). ^{13}C NMR (CDCl_3) δ =14.5, 61.5, 120.0, 122.1, 123.6, 127.7, 129.0, 134.9, 153.2. MS (30 eV) m/e (相対比) 201 ($\text{M}^+ + 2$; 100), 199 (M^+ ; 35). 副生成物として少量の *N*-(2-chlorobenzoyl)-*N'*-(2-chlorophenyl) urea (**6f**) (0.040 g; 融点 200~210°C) が得られた。

32. 4-ブロモベンズアミド (2g) と 1a のメタノール中での反応。

実験 1 と同じ手順で、**2g** 1.000 g (5.00 mmol)、**1a** 2.046 g (5.20 mmol)、メタノール (40 cm³)、ジクロロメタン (15 cm³) および DBU 1.714 g (11.25 mmol) のジクロロメタン (5 cm³) 溶液を使用して行われた。収量 0.580 g (収率 50%)。白色結晶 Methyl (4-bromophenyl) carbamate (**5g1**) (融点 97~103°C). ^1H NMR (CDCl_3) δ =3.77 (3H, s), 6.80 (1H, br. s), 7.28 (2H, d, J =8.50 Hz), 7.40 (2H, d, J =8.70 Hz). ^{13}C NMR (CDCl_3) δ =52.5, 116.0, 120.2, 132.9, 137.0, 153.9. MS (30 eV) m/e (相対比) 231 ($\text{M}^+ + 2$; 100), 229 (M^+ ; 100).

33. 4-ブロモベンズアミド (2g) と 1a のエタノール中での反応。

実験 1 と同じ手順で、**2g** 1.000 g (5.00 mmol)、**1a** 2.046 g (5.20 mmol)、エタノール (40 cm³)、ジクロロメタン (15 cm³) および DBU 1.704 g (11.18 mmol) のジクロロメタン (5 cm³) 溶液を使用して行われた。収量 0.720 g (収率 59%)。白色結晶 Ethyl (4-bromophenyl) carbamate (**5g2**) (融点 72~73°C). ^1H NMR (CDCl_3) δ =1.28 (3H, t, J =7.07 Hz), 4.21 (2H, q, J =7.07 Hz), 6.96 (1H, br. s), 7.28 (2H, d, J =8.78 Hz), 7.38 (2H, d, J =8.78 Hz). ^{13}C NMR (CDCl_3) δ =14.5, 61.4, 115.8, 120.3, 131.9, 137.2, 153.8. MS (30 eV) m/e (相対比) 245 ($\text{M}^+ + 2$; 100), 243 (M^+ ; 98).

34. 4-ブロモベンズアミド (2g) と 1a の 1-プロパノール中での反応。

実験 1 と同じ手順で、**2g** 1.000 g (5.00 mmol)、**1a** 2.

045 g (5.20 mmol)、1-プロパノール (40 cm³)、ジクロロメタン (15 cm³) および DBU 1.706 g (11.20 mmol) のジクロロメタン (5 cm³) 溶液を使用して行われた。収量 0.790 g (収率 61%)。白色結晶 Propyl (4-bromophenyl) carbamate (**5g3**) (融点 67~69°C). ^1H NMR (CDCl_3) δ =0.96 (3H, t, J =7.44 Hz), 1.68 (2H, sext, J =7.20 Hz), 4.11 (2H, t, J =6.71 Hz), 6.83 (1H, br. s), 7.28 (2H, d, J =8.54 Hz), 7.38 (2H, d, J =8.78 Hz). ^{13}C NMR (CDCl_3) δ =10.3, 22.2, 67.1, 115.8, 120.2, 131.9, 137.2, 153.6. MS (30 eV) m/e (相対比) 259 ($\text{M}^+ + 2$; 100), 257 (M^+ ; 99).

35. 4-ブロモベンズアミド (2g) と 1a の 1-ブタノール中での反応。

実験 1 と同じ手順で、**2g** 1.000 g (5.00 mmol)、**1a** 2.045 g (5.20 mmol)、1-ブタノール (40 cm³)、ジクロロメタン (15 cm³) および DBU 1.706 g (11.27 mmol) のジクロロメタン (5 cm³) 溶液を使用して行われた。収量 0.900 g (収率 66%)。白色結晶 Butyl (4-bromophenyl) carbamate (**5g5**) (融点 50~51°C). ^1H NMR (CDCl_3) δ =0.94 (3H, t, J =7.30 Hz), 1.40 (2H, sext, J =7.40 Hz), 1.64 (2H, quintet, J =7.13 Hz), 4.15 (2H, t, J =6.58 Hz), 6.90 (1H, br. s), 7.28 (2H, d, J =8.78 Hz), 7.38 (2H, d, J =8.78 Hz). ^{13}C NMR (CDCl_3) δ =13.7, 19.1, 30.9, 65.3, 115.8, 120.2, 131.9, 137.2, 153.7. MS (30 eV) m/e (相対比) 273 ($\text{M}^+ + 2$; 88), 271 (M^+ ; 89), 57 (100).

36. 4-ブロモベンズアミド (2g) と 1a の 1-ペンタノール中での反応。

実験 1 と同じ手順で、**2g** 1.000 g (5.00 mmol)、**1a** 2.045 g (5.20 mmol)、1-ペンタノール (40 cm³)、ジクロロメタン (15 cm³) および DBU 1.705 g (11.20 mmol) のジクロロメタン (5 cm³) 溶液を使用して行われた。収量 0.430 g (収率 30%)。白色結晶 Pentyl (4-bromophenyl) carbamate (**5g6**) (融点 58~59°C). ^1H NMR (CDCl_3) δ =0.91 (3H, t, J =7.01 Hz), 1.31~1.39 (4H, m), 1.66 (2H, quin, J =7.31 Hz), 4.15 (2H, t, J =6.71 Hz), 6.70 (1H, br. s), 7.28 (2H, d, J =8.78 Hz), 7.38 (2H, d, J =8.53 Hz). ^{13}C NMR (CDCl_3) δ =14.0, 22.3, 28.0, 28.6, 65.6, 115.8, 120.2, 132.0, 137.1, 153.6. MS (30 eV) m/e (相対比) 287 ($\text{M}^+ + 2$; 92), 285 (M^+ ; 92), 43 (100).

37. 2-ブロモベンズアミド (2h) と 1a のメタノール中での反応。

実験 1 と同じ手順で、**2h** 1.00 g (5.00 mmol)、**1a** 2.040 g (5.18 mmol)、メタノール (40 cm³)、ジクロロメタン (15 cm³) および DBU 1.705 g (11.19 mmol) のジクロロメタン (5 cm³) 溶液を使用して行われた。収量 0.869 g (収率 75%)。白色結晶 Methyl (2-bromophenyl) carbamate (**5h1**). ^1H NMR (CDCl_3) δ =3.75 (3H, s), 7.09 (1H, br. s), 6.86~8.14 (4H, m). ^{13}C NMR

(CDCl₃) δ =52.4, 112.6, 121.4, 124.8, 127.8, 132.1, 136.1, 153.6. MS(30 eV) m/e (相 対 比) 231(M^++2 ; 49), 229(M^+ ; 50), 150(100).

38. 2-ブロモベンズアミド(2h)と1aのエタノール中での反応。

実験1と同じ手順で、2h 1.00g(5.01mmol)、1a 2.055g(5.22mmol)、エタノール(40cm³)、ジクロロメタン(15cm³)およびDBU 1.710g(11.22 mmol)のジクロロメタン(5 cm³)溶液を使用して行われた。収量0.973 g(収率80%)。白色結晶 Ethyl(2-bromophenyl)carbamate(5h2)。¹HNMR(CDCl₃) δ =1.33(3H, t, J=7.03Hz), 4.25(2H, q, J=7.03Hz), 7.09(1H, br.s), 6.83~8.19(4H, m)。¹³CNMR(CDCl₃) δ =14.5, 61.5, 120.2, 112.5, 124.1, 128.4, 132.0, 136.0, 153.3. MS(30 eV) m/e (相 対 比) 245(M^++2 ; 100), 243(M^+ ; 97)。

39. 2-ブロモベンズアミド(2h)と1aの1-プロパノール中での反応。

実験1と同じ手順で、2h 1.001g(5.00mmol)、1a 2.044g(5.20mmol)、1-プロパノール(40cm³)、ジクロロメタン(15cm³)およびDBU 1.708g(11.20 mmol)のジクロロメタン(5 cm³)溶液を使用して行われた。収量0.950g(収率74%)。白色結晶 Propyl(2-bromophenyl)carbamate(5h3)。¹HNMR(CDCl₃) δ =0.96(3H, t, J=7.37Hz), 1.70(2H, sext, J=7.08Hz), 4.12(2H, t, J=6.70Hz), 7.10(1H, br. s), 6.76~8.19(4H, m)。¹³CNMR(CDCl₃) δ =10.3, 22.2, 67.1, 112.6, 120.3, 124.1, 128.3, 132.2, 136.0, 153.3. MS(30 eV) m/e (相 対 比) 259(M^++2 ; 57), 257(M^+ ; 56), 201(100)。

40. 2-ブロモベンズアミド(2h)と1aの2-プロパノール中での反応。

実験1と同じ手順で、2h 1.004g(5.02mmol)、1a 2.048g(5.21mmol)、2-プロパノール(40cm³)、ジクロロメタン(15cm³)およびDBU 1.715g(11.26 mmol)のジクロロメタン(5 cm³)溶液を使用して行われた。収量0.745g(収率58%)。白色結晶 (2-Propyl)(2-bromophenyl)carbamate(5h4)。¹HNMR(CDCl₃) δ =1.31(6H, d, J=6.34Hz), 5.05(1H, sep, J=6.34Hz), 7.08(1H, br. s), 7.30~8.16(4H, m)。¹³CNMR(CDCl₃) δ =22.01, 69.1, 112.4, 120.3, 124.0, 128.3, 132.3, 136.0, 152.9. MS(30 eV) m/e (相 対 比) 259(M^++2 ; 50), 257(M^+ ; 50), 173(100)。

41. 2-ブロモベンズアミド(2h)と1aの1-ブタノール中での反応。

実験1と同じ手順で、2h 1.004g(5.02mmol)、1a 2.044g(5.20mmol)、1-ブタノール(40cm³)、ジクロロメタン(15cm³)およびDBU 1.714g(11.25 mmol)のジクロロメタン(5 cm³)溶液を使用して行われた。収量0.

697g(収率51%)。白色結晶 Butyl(2-bromophenyl)carbamate(5h5)。¹HNMR(CDCl₃) δ =0.95(3H, t, J=6.16Hz), 1.28~1.81(4H, m), 4.12(2H, t, J=6.37Hz), 6.79~8.19(5H, m)。¹³CNMR(CDCl₃) δ =13.6, 19.0, 30.9, 65.3, 112.6, 120.3, 124.1, 128.3, 132.3, 136.0, 153.3. MS(30 eV) m/e (相 対 比) 271(M^++2 ; 38), 257(M^+ ; 39), 136(100)。

42. 2-ブロモベンズアミド(2h)と1aの1-ペンタノール中での反応。

実験1と同じ手順で、2h 1.006g(5.03mmol)、1a 2.048g(5.21mmol)、1-ペンタノール(40cm³)、ジクロロメタン(15cm³)およびDBU 1.707g(11.20 mmol)のジクロロメタン(5 cm³)溶液を使用して行われた。収量0.597g(収率42%)。白色結晶 Pentyl(2-bromophenyl)carbamate(5h6)。¹HNMR(CDCl₃) δ =0.92(3H, m), 1.36~1.68(6H, m), 4.16(2H, t, J=6.83Hz), 6.89~8.15(5H, m)。¹³CNMR(CDCl₃) δ =13.9, 22.3, 28.5, 28.6, 65.7, 112.5, 120.2, 124.1, 128.3, 132.2, 136.0, 153.3. MS(30 eV) m/e (相 対 比) 287(M^++2 ; 61), 285(M^+ ; 61), 136(100)。

43. 4-ニトロベンズアミド(2i)と1aのメタノール中での反応。

実験1と同じ手順で、4-ニトロベンズアミド(2i) 0.830g(4.99mmol)、1a 2.05g(5.21mmol)、メタノール(40cm³)、ジクロロメタン(15cm³)およびDBU 1.710g(11.22mmol)のジクロロメタン(5 cm³)溶液を使用して行われた。収量0.200g(収率20%)。白色結晶 Methyl(4-nitrophenyl)carbamate(5i1)(融点127~122°C)。¹HNMR(CDCl₃) δ =3.83(3H, s), 7.03(1H, br. s), 7.56(2H, d, J=9.00Hz), 8.20(2H, d, J=9.30Hz)。¹³CNMR(CDCl₃) δ =52.9, 117.7, 125.3, 143.2, 143.8, 153.3. MS(30 eV) m/e (相 対 比) 196(M^+ ; 100), 166(16)。

44. 4-ニトロベンズアミド(2i)と1aのエタノール中での反応。

実験1と同じ手順で、4-ニトロベンズアミド2i 0.830g(4.99mmol)、1a 2.030g(5.16mmol)、エタノール(40cm³)、ジクロロメタン(15cm³)およびDBU 1.700g(11.16mmol)のジクロロメタン(5 cm³)溶液を使用して行われた。収量0.250g(収率24%)。Ethyl(4-nitrophenyl)carbamate(5i2)(融点117~122°C)。¹HNMR(CDCl₃) δ =1.34(3H, t, J=7.10Hz), 4.27(2H, q, 7.10Hz), 7.03(1H, br. s), 7.56(2H, d, J=9.30Hz), 8.19(2H, d, J=9.30Hz)。¹³CNMR(CDCl₃) δ =14.4, 62.0, 117.7, 125.3, 143.0, 143.8, 153.3. MS(30 eV) m/z (相 対 比) 210(M^+ ; 100), 166(35)。

45. 4-ニトロベンズアミド(2i)と1aの1-プロパノール中での反応。

実験1と同じ手順で、2i 0.830g(4.99mmol)、1a 2.

030g(5.16mmol)、1-プロパノール(40cm³)、ジクロロメタン(15cm³)およびDBU 1.710g(11.22mmol)のジクロロメタン(5 cm³)溶液を使用して行われた。収量0.200g(収率20%)。Propyl(4-nitrophenyl) carbamate (**5i3**) (融点102 ~ 103°C)。¹HNMR(CDCl₃) δ =0.99(3H, t, J=6.81Hz), 1.72(2H, q, J=6.81Hz), 4.17(2H, t, J=6.80Hz), 7.14(1H, br. s), 7.57(H, d, J=9.00Hz), 8.20(2H, d, J=9.00Hz)。¹³CNMR(CDCl₃) δ =10.3, 22.1, 67.6, 117.6, 125.3, 142.9, 144.0, 153.3。

46. 2-ニトロベンズアミド(2j)と1aのメタノール中での反応。

実験1と同じ手順で、**2j** 0.415g(2.49mmol)、**1a** 1.178g(2.99mmol)、メタノール(40cm³)、ジクロロメタン(15cm³)およびDBU 0.915g(6.01 mmol)のジクロロメタン(5 cm³)溶液を使用して行われた。収量0.220g(収率45%)。Methyl(2-nitrophenyl) carbamate (**5j1**) (融点39~41°C)。¹HNMR(CDCl₃) δ =4.03(3H, s), 7.20~8.80(4H, m), 10.04(1H, br. s)。¹³CNMR(CDCl₃) δ =51.7, 119.6, 121.3, 124.8, 134.4, 134.8, 135.1, 152.6。MS(30 eV) m/e (相対比) 196(M⁺; 54), 150(100)。副生成物として0.019gの *N*-(2-nitrobenzoyl)-*N'*-(2-nitrophenyl) urea (**6j**) (融点209~212°C)が得られた。

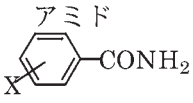

47. 2-ニトロベンズアミド(2j)と1aのエタノール中での反応。

実験1と同じ手順で、**2j** 0.414g(2.49mmol)、**1a** 1.178g(3.00mmol)、エタノール(40cm³)、ジクロロメタン(15cm³)およびDBU 0.913g(5.99 mmol)のジクロロメタン(5 cm³)溶液を使用して行われた。収量0.284g(収率54%)。Ethyl(2-nitrophenyl) carbamate (**5j2**) (融点45~47°C)。¹HNMR(CDCl₃) δ =1.35(3H, t, J=7.04Hz), 4.27(2H, q, J=7.04Hz), 7.01~8.61(4H, m), 9.81(1H, br. s)。¹³CNMR(CDCl₃) δ =14.4, 61.9, 120.7, 122.2, 125.8, 134.8, 135.5, 136.1, 153.2。MS(30eV) m/e (相対比) 210(M⁺; 60), 138(43)。

文献

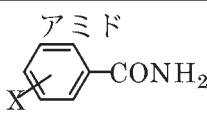
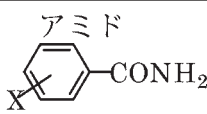
- 1) E. S. Wallis and J. F. Lane, *Org. React.*, 1946, **3**, 267.
- 2) S. Fujisaki, K. Tomiyasu, A. Nishida, and S. Kajigaeshi, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **61**, 1401(1987).
- 3) a) T. Negoro and Y. Ikeda, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **57**, 2111(1984); b) T. Negoro and Y. Ikeda, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **57**, 2116(1984); c) T. Negoro and Y. Ikeda, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **58**, 3655(1985); d) T. Negoro and Y. Ikeda, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **59**, 2547(1986); e) T. Negoro and Y. Ikeda, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **59**, 3515(1986); f) T. Negoro and Y. Ikeda, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **59**, 3519(1986); g) T. Negoro and Y. Ikeda, *Bull. Fac. Edu. Wakayama Univ. Natur. Sci.*, **35**, 15(1986); h) T. Negoro and S. Oku, *Bull. Fac. Edu. Wakayama Univ. Natur. Sci.*, **41**, 33(1992); i) T. Negoro and N. Nakasuji, *Bull. Fac. Edu. Wakayama Univ. Natur. Sci.*, **47**, 17(1997); j) T. Negoro, M. Wada, and M. Someya, *Bull. Fac. Edu. Wakayama Univ. Natur. Sci.*, **48**, 1(1998); k) T. Negoro and M. Okada, *Bull. Fac. Edu. Wakayama Univ. Natur. Sci.*, **48**, 9(1998); l) T. Negoro, S. Sato, A. Toyota, and H. Yamada, *Bull. Fac. Edu. Wakayama Univ. Natur. Sci.*, **49**, 37(1999); m) T. Negoro, H. Yamada, and T. Koizumi, *Bull. Fac. Edu. Wakayama Univ. Natur. Sci.*, **50**, 33(2000); n) T. Negoro, T. Tanaka, H. Taketomo, Y. Fujita, and K. Yano, *Bull. Fac. Edu. Wakayama Univ. Natur. Sci.*, **53**, 7(2003); o) T. Negoro, K. Zinzai, S. Negoro, M. Maeda, E. Iiboshi, C. Tsujimoto, M. Ayabe, A. Matsumoto, H. Matsuoka, and F. Nakamura, *Bull. Fac. Edu. Wakayama Univ. Natur. Sci.*, **58**, 19(2008); p) N. Kimura, T. Koizumi, Y. Ohga, T. Demizu, F. Nakamura, and T. Negoro, *Bull. Fac. Edu. Wakayama Univ. Natur. Sci.*, **59**, 33(2009); q) N. Kimura, A. Uno, N. Sugie, Y. Nishitsuji, F. Nakamura, and T. Negoro, *Bull. Fac. Edu. Wakayama Univ. Natur. Sci.*, **60**, 41(2010).
- 4) N. Kimura, Y. Mizoguchi, T. Kume, K. Takada, A. Yoshikawa, R. Sakaguchi, H. Fukuzumi, F. Nakamura, and T. Negoro, *Bull. Fac. Edu. Wakayama Univ. Natur. Sci.*, **62**, 23(2012).

表1 アルコール中でのテトラブチルアンモニウムジクロロブロメートとアミドの反応^{a)}

<div style="text-align: center;">  アミド </div> <div style="text-align: center;">  アルコール $R-OH$ 反応時間/h </div> <div style="text-align: center;"> 生成物(5)の 収率/%^{b)} </div>						
Entry	X	アミド	アルコール	反応時間/h	生成物(5)の 収率/% ^{b)}	
1	H	(2a)	CH_3-	24	5a1	74
2	H	(2a)	CH_3CH_2-	24	5a2	55
3	H	(2a)	$CH_3CH_2CH_2-$	24	5a3	51
4	4- CH_3	(2b)	CH_3-	24	5b1	55
5	4- CH_3	(2b)	CH_3CH_2-	24	5b2	47
6	4- CH_3	(2b)	$CH_3CH_2CH_2-$	24	5b3	47
7	4- CH_3	(2b)	$CH_3(CH_2)_3-$	24	5b5	50
8	3- CH_3	(2c)	CH_3-	1.5	5c1	51
9	3- CH_3	(2c)	CH_3CH_2-	1.5	5c2	64
10	3- CH_3	(2c)	$CH_3CH_2CH_2-$	1.5	5c3	60
11	3- CH_3	(2c)	$(CH_3)_2CH-$	1.5	5c4	52
12	3- CH_3	(2c)	$CH_3(CH_2)_3-$	1.5	5c5	52
13	2- CH_3	(2d)	CH_3-	2	5d1	75
14	2- CH_3	(2d)	CH_3CH_2-	24	5d2	46
15	2- CH_3	(2d)	$CH_3CH_2CH_2-$	20	5d3	55
16	2- CH_3	(2d)	$(CH_3)_2CH-$	24	5d4	58
17	2- CH_3	(2d)	$CH_3(CH_2)_3-$	24	5d5	51
18	2- CH_3	(2d)	$CH_3(CH_2)_4-$	18	5d6	55
19	4-Cl	(2e)	CH_3-	24	5e1	57
20	4-Cl	(2e)	CH_3CH_2-	24	5e2	56
21	4-Cl	(2e)	$CH_3CH_2CH_2-$	1	5e3	67
22	4-Cl	(2e)	$CH_3(CH_2)_3-$	3	5e5	63
23	4-Cl	(2e)	$CH_3(CH_2)_4-$	2	5e6	62
24	2-Cl	(2f)	CH_3-	24	5f5	82
25	2-Cl	(2f)	CH_3CH_2-	1	5f6	63

a) 実験の項参照。b) 単離収率。

表2 アルコール中でのテトラブチルアンモニウムジクロロプロメートとアミドの反応^{a)}

<div style="text-align: center;">  X-C₆H₄-NHCO₂R (5) の合成 </div>						
Entry	アミド 		アルコール R-OH	反応時間/h	生成物(5)の 収率/% ^{b)}	
26	4-Br	(2g)	CH ₃ —	0.5	5g1	50
27	4-Br	(2g)	CH ₃ CH ₂ —	0.5	5g2	59
28	4-Br	(2g)	CH ₃ CH ₂ CH ₂ —	0.5	5g3	61
29	4-Br	(2g)	CH ₃ (CH ₂) ₃ —	0.5	5g5	66
30	4-Br	(2g)	CH ₃ (CH ₂) ₄ —	24	5g6	30
31	2-Br	(2h)	CH ₃ —	0.5	5h1	75
32	2-Br	(2h)	CH ₃ CH ₂ —	0.5	5h2	80
33	2-Br	(2h)	CH ₃ CH ₂ CH ₂ —	0.5	5h3	74
34	2-Br	(2h)	(CH ₃) ₂ CH—	2	5h4	58
35	2-Br	(2h)	CH ₃ (CH ₂) ₃ —	1	5h5	51
36	2-Br	(2h)	CH ₃ (CH ₂) ₄ —	1	5h6	42
37	4-NO ₂	(2i)	CH ₃ —	24	5i1	20
38	4-NO ₂	(2i)	CH ₃ CH ₂ —	24	5i2	24
39	4-NO ₂	(2i)	CH ₃ CH ₂ CH ₂ —	24	5i3	20
40	2-NO ₂	(2j)	CH ₃ —	48	5j1	45
41	2-NO ₂	(2j)	CH ₃ CH ₂ —	48	5j2	54

a) 表1 に続く。